

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭55—43119

⑫ Int. Cl.³
 C 08 L 83/04

識別記号 庁内整理番号
 7167-4]

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月26日

発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ チタンエステルを含有する硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその製法

ン

アメリカ合衆国ミシガン49221

エイドリアン・スコットデイル

・ドライヴ1010

⑮ 出願人 エス・ダブリュー・エス・シリ

コーンズ・コーポレイション

アメリカ合衆国ミシガン49221

エイドリアン・ピー・オー・ボ

ツクス428

⑯ 代理人 弁理士 富田一 外1名

⑰ 特願 昭53—115740

⑱ 出願 昭53(1978)9月20日

⑲ 発明者 ジヨン・シー・ゲットソン
 アメリカ合衆国ミシガン49221
 エイドリアン・ハンプトン・コ
 ート4394

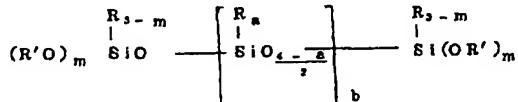
⑳ 発明者 ウエンデレル・エル・ジョンソン

明細書

発明の名称 チタンエステルを含有する硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその製法

特許請求の範囲

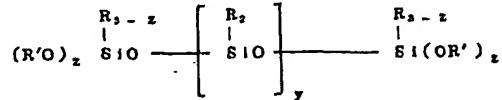
1. (1) 式



で示されるオルガノポリシロキサンと、(2)式



のシランおよび式

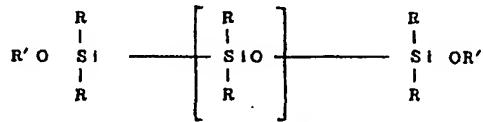


のシロキサンから成る群から選ばれたオルガノケイ素化合物と、(3)式 $Ti(O}R')_4$ のチタン化合物およびその加水分解物とから成り (R は一価炭化水

素基、ハログン化一価炭化水素基およびシアノアルキル基から成る群から選ばれ、R' は炭素原子数 10 までの脂肪族炭化水素基であり、R'' は一価炭化水素およびハログン化一価炭化水素基から成る群から選ばれ、a の平均値は 1.9 ~ 2.0、b の値は 10 より大、m の値は最小 1、n の値は 0.1 または 2、y の値は 0 ~ 10、z の値は 1、2 または 3、ただしシロキサン中の R' 基、オルガノケイ素化合物およびチタン化合物は同一でなければならない)、無水条件下では安定であるが大気中の湿気に当てるとき室温でエラストマー状固体に硬化するオルガノポリシロキサン組成物。

2. R' により表わされる基がアルキル基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. オルガノポリシロキサン(1)が次式



(ここで R は一価炭化水素基、ハログン化一価炭

化水素基およびシアノアルキル基から成る群から選ばれ、R'は炭素原子数10までの脂肪族炭化水素基、cは25℃で粘度50～1,000,000センチボイスとするに十分な値をもつ)で表わされる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. Rがアルキル基である特許請求の範囲第3項記載の組成物。

5. Rがメチル基である特許請求の範囲第4項記載の組成物。

6. オルガノケイ素化合物(2)が式



(ここでR'は炭素原子数10までの脂肪族炭化水素基、R''は一価炭化水素基およびハロゲン化一価炭化水素基から成る群から選ばれたもの、nの値は0、1または2である)

で表わされる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

7. R'とR''がアルキル基で、nが1である特許請求の範囲第6項記載の組成物。

8. オルガノケイ素化合物(2)がメチルトリエトキシシランである特許請求の範囲第6項記載の組成物。

(3)

か2である特許請求の範囲第12項記載の組成物。

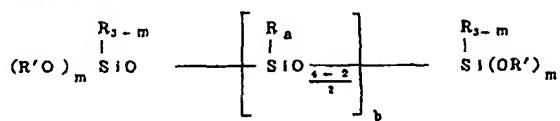
14. チタン化合物がチタンエスチルである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

15. R'がメチル基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

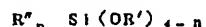
16. R'がエチル基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

17. 槽水性増量剤を含有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

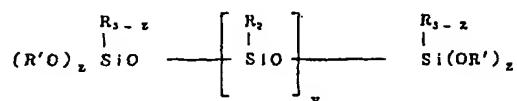
18. 無水条件下で(1)式



のオルガノポリシロキサンと、(2)式



のシラン、および式



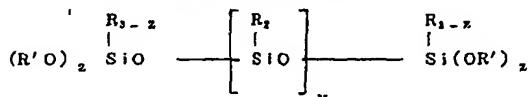
(5)

9. R'がアルキル基で、nが0である特許請求の範囲第6項記載の組成物。

10. オルガノケイ素化合物(2)がテトラアルキルオルトリシリケートである特許請求の範囲第6項記載の組成物。

11. テトラアルキルオルトリシリケートがテトラエチルオルトリシリケートである特許請求の範囲第10項記載の組成物。

12. オルガノケイ素化合物(2)が式



(ここでRは一価炭化水素基、ハロゲン化一価炭化水素基およびシアノアルキル基から成る群から選ばれたもの、R'は炭素原子数1～10の脂肪族炭化水素基、yの値は0～10、zの値は1、2または3である)

で表わされるシロキサンである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

13. Rがアルキル基、R'がアルキル基、yが0、z

(4)

のシロキサンから成る群から選ばれたオルガノケイ素化合物と、(3)式 Ti(OR')₄のチタン化合物およびその加水分解物とを混合するとから成る(上式でRは一価炭化水素基、ハロゲン化一価炭化水素基およびシアノアルキル基から成る群から選ばれたもの、R'は炭素原子数10までの脂肪族炭化水素基、R''は一価炭化水素基およびハロゲン化一価炭化水素基から成る群から選ばれたもの、sの平均値は1.9～2.0、bの値は10より大、mの値は最小1、nの値は0、1または2、yの値は0～10、zの値は1、2または3、ただしR'基がシロキサンであるときはオルガノケイ素化合物とチタン化合物は同一でなければならない)、特許請求の範囲第1項の組成物の製造方法。

19. 組成物を大気中の湿気に曝すことから成る特許請求の範囲第1項の組成物を硬化させる方法。

20. 硬化した特許請求の範囲第1項の組成物。

発明の詳細な説明

本発明はオルガノポリシロキサン組成物に関するもので、特に大気中の湿分の存在において室温

(6)

で硬化してエラストマー状固体を生成しうるオルガノポリシロキサン組成物に関するものである。より具体的に本発明は長い保存性をもち、数日間または数ヶ月間保存の後にもその性状の特長を維持する組成物の製造方法に関するものである。

オルガノポリシロキサン、オルガノケイ素化合物およびチタン化合物を含有する室温硬化性組成物は公知である。たとえば、湿気の存在下でエラストマー状固体に転換されうるオルガノポリシロキサン組成物は米国特許第3,151,099号に記載されている。この特許に記載されている組成物は、水酸基末端液状オルガノポリシロキサン液、ケイ酸エステル、チタン酸エステル、および所望により不活性増量剤と液状希釈剤とを含有する。同じく米国特許第3,378,520号はアルコキシ末端オルガノポリシロキサン、少なくとも3個のSn-N結合カルボン酸アミド基を含有するシラン架橋剤、およびチタンアルコラートと二官能ケト化合物との反応から得られるチタン錯体を含有する室温加硫性組成物を開示している。ヒドロキシ

(7)

硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供することである。さらに別の目的は大気中の湿気の存在下で硬化させてエラストマー状固体を生成させたときその性状の特長を維持する貯蔵安定性あるオルガノポリシロキサン組成物の製造方法を提供することである。

要説すれば、これらの目的は、一般的に云つて本発明に従い(1)1分子当たり少なくとも2個のハイドロカーボンオキシ基をもつハイドロカーボンオキシ末端オルガノポリシロキサン、(2)1分子当たり少なくとも2個のハイドロカーボンオキシ基をもつオルガノケイ素化合物、および(3)ケイ素原子とチタン原子に結合したハイドロカーボンオキシ基が同じものであるチタンエステルまたはその加水分解物から成る、無水条件下では安定であるが湿気に曝したときエラストマー状固体に硬化する組成物を提供することにより達成される。

詳説すると、ハイドロカーボンオキシ基を含有するオルガノポリシロキサンは、次の一般式Iにより表わされうる。

(9)

ル化々、ジオルガノポリシロキサン、架橋剤、およびジオルガノ蝎ジカルボキシレートとオルトチタン酸エステルとの反応から得られる触媒を含有する加硫性組成物が米国特許第3,409,573号に開示されている。アルコキシ末端ジオルガノポリシロキサンとチタンエステル(触媒として)を含有し湿気の存在下で硬化しうる組成物も米国特許第3,161,614号に開示されている。

しかし、上記の諸組成物は実質的に無水条件下に保持したとしても短かい保存性しかもたず、これら組成物は永く貯蔵すればするほど、その性状の特長は次第に低くなる。

従つて本発明の目的は大気中の湿気の存在下において硬化しうるオルガノポリシロキサン組成物を提供することである。本発明の他の目的は長期間貯蔵安定性があるオルガノポリシロキサン組成物を提供することである。本発明のさらに他の目的は数ヶ月貯蔵の後もさえもその性状の特長を維持するオルガノポリシロキサン組成物を提供することである。本発明の別の目的は非腐食性である

(8)



ここでRは何じものでも異なつたものでもよく、一価炭化水素基、ハログン化一価炭化水素基およびシアノアルキル基を表わし、R_aは炭素原子数10までの脂肪族炭化水素基であり、mの平均値は1.9~2.0、bの値は10より大、mの値は少なくとも1、好適には2または3である。

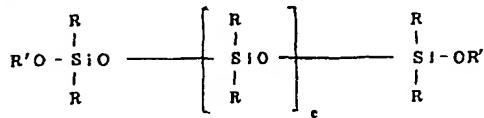
適當な一価炭化水素基の例は炭素原子数1~18までのアルキル基、たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシリ、オクチル、デシルおよびオクタデシル基；シクロアルキル基たとえばシクロベンチルおよびシクロヘキシリ基；アリール基たとえばフェニルおよびナフチル基；アラルキル基たとえばベンジル基、α,β-フェニルエチル基およびα,β-フェニルプロピル基；アルカリール基たとえばトリル、キシリルおよびエチルフェニル基；前述の基のハログン化誘導体、すなわちクロロメチル、トリフルオロメチル、クロロブ

ロビル、クロロフェニル、ジプロモフェニル、テトラクロロフェニルおよびジフルオロフェニル基: ならびにシアノアルキル基、たとえば β -シアノエチル、 α -シアノプロビルおよび β -シアノブロビル基である。I式のR基は炭素原子数1~3をもつことが好適で、さらに好適にはRがメチル基であるといい。I式はR基が前述の種々の基の混合物である物質を含む意図である。R'により表わされる脂肪族炭化水素基の例は、メチル、エチル、ブロビル、ブチル、ヘキシル、オクチルおよびデシル基などのアルキル基である。本発明の目的上、I式により表わされるオルガノポリシロキサンは25℃で50~1,000,000センチボイスの範囲、より好適には25℃で50~500,000センチボイスの粘度をもつ。

I式は、末端OR'基をもち、また連鎖に沿つてもOR'を含有するオルガノポリシロキサンを包含する意図である。オルガノポリシロキサンは、特に結果生成物がエラストマーに転換されるべきときは、分子当たり少なくとも2個のケイ素結合OR'

基を含むことが好ましい。

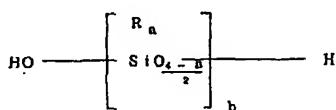
上記I式の範囲内で好適なオルガノポリシロキサンの群は、OR'末端ジオルガノポリシロキサンといわれるもの、たとえば次の一般式をもつようなものである。



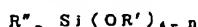
ここでRとR'は前述と同じ、eは25℃で50~1,000,000センチボイスの粘度を与えるに十分な値をもつ。R基はメチル基であることが好適である。適当なオルガノポリシロキサンは米国特許第2,415,389号、第2,815,300号および3,161,614号に記載されている。

I式により表わされるハイドロカーボンオキシ含有オルガノポリシロキサンは種々の方法で製造されうる。たとえば、このオルガノポリシロキサンは湿気の不在下で式

(11)



のヒドロキシル化シロキサンを、式

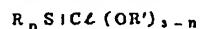


のシランと、SiOHとケイ素結合OR'基の反応を促進する触媒の不在または存在下で反応させることにより製造されうる。ここでRおよびR'、a、bは上記と同じ、R''は一価炭化水素基およびハロゲン化一価炭化水素基(炭素原子数1~18)、nは0、1または2である。使用しうる適当な触媒の例は、アミン、および亜鉛、錫、鉄などの金属のカルボン酸塩である。反応を触媒不在下で導くときは、混合物を好適にシランの還流温度に加熱する。しかし触媒を用いるときは、反応は室温からシランの還流温度まで進行しうる。反応の実施においては、シロキサン中のSiOHの1モル当たり少なくとも1モルのシランを、より好適には1~10モルのシランを使用すべきである。本質的に必要ではないが、副成物アルコールは除去す

(12)

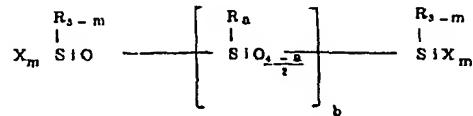
ることが好ましい。

ハイドロカーボンオキシ含有オルガノポリシロキサンを製造する他の方法は、上記ヒドロキシ化オルガノポリシロキサンを、ビリジン、 α -ビコリンまたはその他の第三アミンなどのハロゲン化水素受容体の存在下において式



のクロロシランと反応させることである。この条件下で、シラン上の塩素はシロキサン上の水酸基と反応してHClを生成し、Si-O-Si結合を通じてシランとシロキサンの結合を起させる。

ハイドロカーボンオキシ基を含有するシロキサンは、式



のハロゲン末端プロックシロキサンを、式R'OHのアルコールと上述のようなハロゲン化物受容体の存在において反応させることによつても製造され

(13)

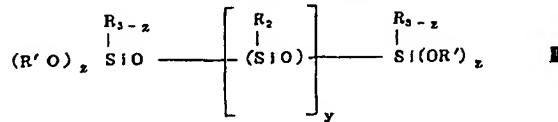
(14)

うる。この反応は室温で進行し、ケイ素原子上の OR' 基の数はもとのシロキサンのハロゲン原子の数に相当する。

本発明の硬化性組成物は、式】



のシラン、および（または）式】



のシロキサンから選ばれたオルガノケイ素化合物(2)を含む (R 、 R' 、 R'' および n は前記と同じ、 y の値は 0 ~ 10、 z の値は 1、2 または 3 である)。

適当な一価炭化水素基の例は、アルキル基たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチルおよびオクタデシル基；シクロアルキル基たとえばシクロヘキサメチル基；アリール基たとえばフェニル基；アラルキル基たとえばベンジル基； α, β -フェニルエチルおよび α, β -フェニルプロピル基；アルカリール基たとえ

(15)

テルジデコキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジブロキシシラン、ジプロピルジオクトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジブロボキシシラン、ジブチルジオクトキシシラン、ジヘキシルジエトキシシラン、ジヘキシルジブロボキシシラン、ジヘキシルジブロキシシラン、ジヘキシルジヘキソキシシラン、ジオクチルジメトキシシラン、ジオクチルジブロボキシシラン、ジオクチルジブロキシシラン、ジオクチルジオクトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロキシシラン、テトラヘキソキシシラン、テトラオクトキシシランおよびこれらの部分加水分解物、たとえばアルキルポリシリケート、たとえばエチルシリケート "40"、ポリブロピルシリケートおよびポリブチルシリケートなどである。

前記】式で表わされる、分子当たり少なくとも 2 個のハイドロカーボンオキシ基を有するシロキサンの例は、1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラ

特開昭55-43119(5)
バトリル、キシリルおよびエチルフェニル基；上記の基のハロゲン化誘導体、すなわちクロロメチル、トリフルオロメチル、クロロプロピル、クロロブエニル、ジブロモブエニル、テトラクロロブエニルおよびジフルオロブエニル基などである。

前記】式で表わされる、本発明の組成物に使用しうる適当なシランの例は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリヘキソキシシラン、メチルトリデコキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリデコキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリブトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリデコキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジブロボキシシラン、ジメチルジヘトキシシラン、ジメチルジオクトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジブロキシシラン、ジエチルジオクトキシシラン、ジエ

(16)

メチルジシロキサン、1,2-ジメチル-1,1,2,2-テトラエトキシシラン、1,1,1,2,2,2-ヘキサメトキシシロキサンである。前述のように】式で表わされるシロキサンは分子当たり 10 より少ないケイ素原子をもつ。

本発明の組成物に使用しうるチタン化合物(3)は、式 $Ti(OR')_x$ のチタンエステル (R' は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基である) である。本発明で有効なチタンエステルの具体例はモノハイドレートアルコールのチタンエステル、たとえばテトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトライソブロピルチタネート、テトラブロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラ-(2-エチル-ヘキシル)チタネート、テトラヘキシルチタネート、テトラオクチルチタネートおよびテトラデシルチタネートである。上記チタネートのいずれかの部分加水分解物も同じく有効である。好適に部分加水分解物は分子中に少なくとも 1 個の $Ti-O-Ti$ 結合をもつベンゼン可溶ポリエスチルである。

(18)

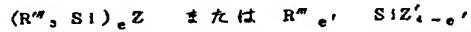
シランまたはシロキサンとチタンエステルまたはその加水分解生成物との割合はかなり広い範囲内で変化しうる。シランおよび(または)シロキサンの場合は、シランまたはシロキサンとオルガノポリシロキサンとの重量比は1:10から1:50、より好適には1:15から1:30まで変化することができ、他方チタンエステルとオルガノポリシロキサンとの重量比は1:15から1:40、より好適には1:10から1:30まで変化しうる。一般に、シランまたはシロキサンとチタンエステルは同じ比で用いることが好適である。比率は1式のジオルガノポリシロキサンの重量に基づく重量比である。

成る場合に、チタンエステルまたはシランを不活性液に混合してオルガノポリシロキサン中の均一な分散または溶解を容易にすることが有利である。この目的のため脂肪族炭化水素、環式脂肪族炭化水素などと/or/シクロヘキサン、モノメチルシクロヘキサン、芳香族化合物などと/or/ベンゼン、トルエン、キシレン、ハログン化アルカン、ミネ

(19)

ているハイドロカーボンオキシ基と反応するような基を含まないことが絶対必要である。増量剤はオルガノケイ素化合物で処理して疎水性を与えることが好ましい。

このために使用しうるオルガノケイ素化合物は式



で示されるもので、 R'' は同じものまたは異なるつたものでよく、一価炭化水素基およびハログン化一価炭化水素基を表わし、 Z および Z' はハログン、水素または式 $-OR'''$ 、 $-NR'''X'$ 、 $-ONR'''$ 、 $-SR'''$ または $-OOCR'''$ の基を表わし、 e が2のときはまた $-O-$ 、 $-NX'-$ または $-S-$ をも表わしうる。 R''' は炭化水素基または置換炭化水素基、好適には炭素原子数1~4のアルキル基であり、 X' は水素または R''' と同じものであり、 e は1または2、 e' は1、2または3である。

増量剤の処理から結果する残滓は処理すみ増量剤を本発明の組成物に混入する前に除去することが必要である。従つて、処理すみ増量剤は Z およ

ラルスピリットまたはエステルたとえばエチルアセテートなどを用いうる。

本質的に必要ではないが、しばしばこれら組成物に望しい物理的性質を与えるため増量剤を混入することが好ましい。適當な増量剤の例は、処理すみ蒸蒸シリカ、高表面積沈殿シリカ、シリカエアロゲルならびに粗製シリカ、たとえば珪藻土、破碎石英等々である。使用しうるその他の増量剤は金属酸化物、例えは酸化チタン、酸化第二鉄、酸化亜鉛および繊維質増量剤、たとえばアスペスト、ガラス繊維等々である。

増量剤の粒径は臨界的ではないが、約5ミリミクロンから約30ミクロンまでの範囲の径が好適である。これより大きい粒径も使用しうるが、組成物への混入がより困難になる。

無機質増量剤はオルガノポリシロキサン(I)の重量に対し0~約20%の量で使用しうる。

これら増量剤は、残留水や、水酸基、およびその他チタンエステル、オルガノポリシロキサンおよびオルガノケイ素化合物のケイ素原子に結合し

(20)

び Z' により表わされる基を実質的に含むべきでない。

R'' により表わされる一価、およびハログン化一価炭化水素は、オルガノケイ素化合物に結合したSiC結合有機基 R' と同じでよい。炭素原子数1~18の適當な炭化水素基は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルカリール基、アラルキル基およびこれらのハログン化誘導体である。

Z および Z' により表わされるハログン原子の例は塩素、臭素およびヨウ素であり、塩素が入手容易のゆえに好適である。

R'' により表わされる炭化水素基の適當な例はメチルおよびエチル基である。 R'' および R''' により表わされる炭化水素基のその他の例は、増量剤の処理に使用しうるオルガノケイ素化合物の下記の例の中に記載される。

R''' により表わされる置換炭化水素基の例はメトキシエチレン基およびアミノエチル基である。

種々の増量剤に疎水性を与えることで知られて

(21)

-130-

(22)

いるオルガノケイ素化合物の適当な例は、ヘキサメチルジシリザン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルアセトキシシラン、トリメチルシリルイソプロピルアミン、トリメチルシリルエチルアミン、フェニルジメチルシリルブロピルアミン、ビニルジメチルシリルブチルアミン、ジエチルアミノオキシトリメチルシラン、ジエチルアミノオキシフェニルジメチルシラン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシラザン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランである。増量剤処理に使用されるオルガノケイ素化合物はヘキサメチルジシリザンが好適である。ハイドロカーボンオキシ基を含有するシランが増量剤処理に使用されるとき、ハイドロカーボンオキシ基はチタン化合物上のエステル基、およびオルガノボリシリカサンとオルガノケイ素化合物のケイ素原子に結合しているハイドロカーボンオキシ基と同じ基であることが必要である。

(23)

末端プロックされているオルガノボリシリカサンも本発明の組成物に使用しうる。これらのオルガノボリシリカサンは内部可塑化剤と定義されている。しかし、内部可塑化剤の末端ハイドロカーボンオキシ基は、オルガノボリシリカサン、オルガノケイ素化合物およびチタンエステルにおけるケイ素原子に結合したハイドロカーボンオキシ基と同じ基であることが必要である。

本発明の組成物は、攪拌器と排出装置を備えていて生成物を閉じた容器内に封入するようにした装置内において湿気の不在下で諸反応材を室温で混合することにより便宜製造されうる。シランまたはシリカサンとチタンエステルをオルガノボリシリカサンに添加し、稠度が液体のそれから固いペースト状のそれまで変化する得られた生成物を液密容器に移してそこで数ヶ月間保持するようになることが好適である。この結果の組成物は湿気の不在下で安定であり、従つて劣化することなく長期間貯蔵されうる。この貯蔵期間中、組成物の物理的性質または用途性にはほとんどまたは全く

るものであるべきである。

上述の増量剤のほかに、顔料、抗酸化剤、紫外線吸収剤、殺菌剤、可塑剤および内部可塑化剤などの添加剤を本発明の組成物に含ませることができる。ここでも添加剤は残留水、水酸基またはその他チタンエステルまたはオルガノボリシリカサンおよびオルガノケイ素化合物のケイ素化合物に結合しているハイドロカーボンオキシ基と反応するような基を含まないことが必要である。

従来可塑剤として使用されている化合物を本発明の組成物に混入してもよい。適当な化合物の例は、トリオルガノシリカサン末端プロックジオルガノボリシリカサン(25℃で粘度50~250センチボイス)、たとえばトリメチルシリカサン末端プロックジメチルボリシリカサン、トリメチルシリカサン末端プロックメチルフェニルボリシリカサン、トリエチルシリカサン末端プロックジエチルボリシリカサンおよびこれらの混合物である。一端で少なくとも1個の末端ハイドロカーボンオキシ基により、他端でトリオルガノシリカサンにより

(24)

変化を生じない。これは商業的見地から特に重要なことで、一旦組成物が或る稠度と硬化時間をもつて製造されたら、それは貯蔵後も著しく変化することがないのである。さらに、これら組成物は結果するエラストマーの性状の特長に変化を生ずることなく長期間貯蔵されうることが認められた。この貯蔵安定性は本発明の組成物を一成分室温硬化性組成物として特に有用ならしめる特質がある。

本発明の組成物は多くの用途に使用しうるものである。これら組成物は、塗膜、物品のコーティング、たとえば電子部品のコーティング、布製品のコーティング、ガラス、金属のコーティングおよび種々の物質の封剤として有用である。

離れた空気に当てるとき、これら組成物はエラストマー状固体に硬化する。大気中に存在する湿気で通常この処理には十分であるが、硬化させるべき生成物を人工的に湿気を充満させた雰囲気に当てることも可能である。硬化は室温、すなわち約15~25℃で困難なしに行なわれるが、所望により昇温で、また蒸気などの熱湿雰囲気内でさえ

(25)

-131-

(26)

特開昭55-43119(8)

も行ないうる。

硬化の時間長はかなり広い範囲内で変化せらる。すなわち、ジオルガノポリシロキサンの性質、オルガノケイ素化合物とテクシエスチルの割合、適用の厚さ、湿気の程度および温度によつて時間は定まる。常温空气中で、組成物は通常数時間から約7日で硬化する。

下記諸例において部は特に明示しない限り重量に基づくものである。

増量剤の処理

表面積が少なくとも $50 \text{ m}^2/\text{g}$ である微粉砂蒸蒸シリカを2~10%重量の水および10~25%重量のヘキサメチルジシラザン(増量剤の重量に対して)と共にドラムローラに入れ、混合物を約15~50℃の温度において10~18時間転動させる。ついで処理済みシリカ増量剤をエアーオーブンに入れて100~150℃で10~24時間乾燥させる。

例 1

(A) 搅拌器と蜜露取入口と還流凝縮器を備えた

(27)

物理的性質

時間間隔 (日)	デュロメータ (ショアA)	引張り強さ (psi)	伸び (%)	引裂き強さ (lb/in)
7	45	567	352	199
28	40	585	390	151
42	43	577	403	173
60	40	532	364	163
180	36	533	441	163

例 2

(A) 25℃で粘度4000センチボイスの水酸基末端ジメチルポリシロキサン約600部をメチルトリメトキシシラン60部と還流温度で12時間反応させる。反応体を110~120℃で5時間ストリッピングの後、メチルジメトキシ末端ブロックジメチルポリシロキサン流体が回収される。

(B) 上記(A)で製造されたメチルジメトキシ末端ブロックジメチルポリシロキサン流体約100部を、25℃で粘度50センチボイスのトリメチルシリコン末端ブロックジメチルポリシロキサン流体20

500mlガラス反応器に、25℃で粘度4000センチボイスの水酸基末端ジメチルポリシロキサン油200部、25℃で粘度50センチボイスのトリメチルシリコン末端ブロックジメチルポリシロキサン油、およびテトラエチルオルトシリケート26部を添加する。系を密閉して脱気し、搅拌しながら約170℃に加熱し、18時間還流させる。約6時間の間110~120℃の温度でストリッピングした後、トリエトキシ末端ブロックジメチルポリシロキサン油を回収する。

(B) 上記(A)で製造されたトリエトキシ末端ブロックジメチルポリシロキサン油約100部を前記の処理済み増量剤35部と混合する。この混合物に約5部のテトラエチルチタネートと5部のメチルトリエトキシシランを添加して無水条件下で10分間混合する。この混合物を気密チューブの中に入れて室温で貯蔵した後、物理的性質をASTM D-412に従い周期的に測定した。結果を次表に示す。

(28)

部、および前記の処理済み増量剤35部と混合する。この混合物に約10部のテトラメチルチタネートと5部のメチルトリメトキシシランを添加し、無水条件下で10分間混合する。ついでこの混合物を気密チューブに入れ、周期的時間間隔で室温で貯蔵後、物理的性質をASTM D-412に従い測定する。結果を次表に示す。

物理的性質

時間間隔 (日)	デュロメータ (ショアA)	引張り強さ (psi)	伸び (%)	引裂き強さ (lb/in)
7	33	383	374	124
28	43	307	264	115
42	40	303	250	110

例 3

(A) メチルジエトキシ末端ブロックジメチルポリシロキサンを前記例2(A)に記載の手順で製造するが、メチルトリメトキシシランの代りにメチルトリエトキシシランを用いる点が異なる。

(B) 上記メチルジエトキシ末端ブロックジメチルポリシロキサン流体約100部を25℃で粘度50

(29)

(30)

特開昭55-43119(9)

センチボイスのトリメチルシロキシ末端プロックジメチルポリシロキサン流体20部および前述の処理剤み増量剤35部と混合する。この混合物に約5部のメチルトリエトキシシランおよび5部のテトラエチルチタネートを添加し、無水条件下で10分間混合する。ついでこの混合物を気密チューブに入れ、室温で貯蔵した後ASTM D-412に従う時間間隔で物理的性質を測定する。結果は次表に示す。

物理的性質

時間間隔 (日)	デュロメータ (ショアA)	引張り強さ (psi)	伸び (%)	引裂き強さ (lb/in)
7	32	456	554	124
28	41	394	429	149
42	32	441	521	122

例 4

前記例3(A)で製造したメチルジエトキシ末端プロックジメチルポリシロキサン流体約120部を前記の処理済み増量剤35部と混合する。この混合物に約5部のテトラエチルオルトシリケートと

(31)

例 6

例1(A)の手続を繰返すが、テトラエチルオルトシリケートの代りにテトラブロビルシリケートを用いる点が異なる。

上で製造したトリブロボキシ末端プロックジメチルポリシロキサン約100部について、前述手続に従つてメチルトリブロボキシシランで処理した蒸蒸リシカ増量剤35部、テトラブロビルチタネート5部およびメチルトリブロボキシシラン5部と混合し、気密チューブに入れる。物理的性質を7日後および42日後に測定し、実質的に同じであると認めた。

例 7

例1(A)の手続を繰返すが、テトラエチルオルトシリケートの代りにエチルシリケート"40"を用いる点が異なる。

物理的性質を7日後と42日後に測定し、実質的に同じであると認めた。

比較例 V:

前記例2(A)で製造したジメトキシ末端プロック

5部のテトラエチルチタネートを添加し、無水条件下で10分間混合する。ついでこの混合物を気密チューブに入れ、室温で貯蔵した後ASTM D-412に従う時間間隔で物理的性質を測定する。結果を次表に示す。

物理的性質

時間間隔 (日)	デュロメータ (ショアA)	引張り強さ (psi)	伸び (%)	引裂き強さ (lb/in)
7	32	456	554	126
28	41	394	429	149
42	32	441	521	122
120	37	460	481	130

例 5

例4の手続を繰返すが、テトラエチルオルトシリケートの代りに1,2-ジメチル-1,1,2,2-テトラエトキシジシロキサン5部を用いる点が異なる。

物理的性質は7日後と42日後とに測定し、実質的に同じであると認められた。

(32)

ジメチルポリシロキサン流体約100部を25℃で粘度50センチボイスのトリメチルシロキシ末端プロックジメチルポリシロキサン20部および前述の増量剤35部と混合する。この混合物に約5部のテトラブロビルチタネートと5部のメチルトリエトキシシランを添加して無水条件下で10分間混合する。ついでこの混合物を気密チューブに入れて室温で一定間隔ごとに貯蔵した後、物理的性質をASTM D-412に従い測定する。結果は次表に示す。

物理的性質

時間間隔 (日)	デュロメータ (ショアA)	引張り強さ (psi)	伸び (%)	引裂き強さ (lb/in)
7	45	476	355	110
28	43	355	265	47
42	42	315	251	45

この例は混合系を使用したとき、たとえばメトキシ基とイソブロボキシ基とが組成物に存在しているときは、たとえばすべてメトキシ基である一致した系(例2に示すよう)に比較して28日

(33)

-133-

(34)

の期間がたつと性状の特長に相当な変化があることを示している。

比較例 V₂

比較例 V₁ の手続を繰返すが、10部のテトライソブロビルチタネットを添加することが異なる。結果組成物の物理的性質は次表に示す。

物理的性質

時間間隔 (日)	デュロメータ (ショアA)	引張り強さ (psi)	伸び (%)	引裂き強さ (lb/in)
7	34	469	493	173
28	40	241	264	120
60	38	300	315	93
120	36	265	315	30

比較例 V₃

比較例 V₁ の手続を繰返すが、メチルトリメトキシシラン10部を添加することが異なる。結果組成物の物理的性質を次表に示す。

時間間隔 (日)	物理的性質			
	デュロメータ (ショアA)	引張り強さ (psi)	伸び (%)	引裂き強さ (lb/in)
7	47	647	457	195
28	-	347	-	151
60	46	544	354	124
120	47	408	304	102
150	41	346	338	47

比較例 V₂ と V₃ は、オルガノケイ素化合物対チタネットエステルの比を変えたとしても、結果組成物の性状の特長、特に引裂き強さは28日後には著しく変化することを示している。

比較例 V₄

比較例 V₁ の手続を繰返すが、ジメトキシ末端ブロックジメタルポリシロキサン流体の代りに例1(A)で製造したトリエトキシ末端ブロックジメタルポリシロキサン流体を用いる点が異なる。

物理的性質を7日後と42日後とに測定し、結果は比較例 V₁ におけるものと非常に似ていた。